



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201627451 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105101033

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C09J159/04 (2006.01)

C09J131/04 (2006.01)

C09J129/04 (2006.01)

C08K5/353 (2006.01)

C09J5/06 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

H01L23/373 (2006.01)

H05K7/20 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/16 日本

2015-007186

(71)申請人：捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：氏家研人 UJIIYE, KENTO (JP)；藤原武 FUJIWARA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製造方法、複合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種可形成即便於高溫（約 120℃）下與被接著體的接著性亦優異的接著層的組成物。本發明是有關於一種接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製造方法、複合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件，所述接著層形成用的組成物含有聚乙稀縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物。



201627451

【發明摘要】

申請日: 105. 1. 14

IPC分類: C09J 159/04 (2006.01)
C09J 131/04 (2006.01)
C09J 129/04 (2006.01)

【中文發明名稱】接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製

造方法、複合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽

車用零件及機械機構零件

C08K 5/353 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

H01L 23/373 (2006.01)

H05K 7/20 (2006.01)

【中文】

本發明的目的在於提供一種可形成即便於高溫（約 120℃）

下與被接著體的接著性亦優異的接著層的組成物。本發明是有關
於一種接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製造方法、複
合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及
機械機構零件，所述接著層形成用的組成物含有聚乙烯縮醛樹脂
及具有噁唑啉基的化合物。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製造方法、複合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種接著層形成用的組成物、接著層、接著層的製造方法、複合材、片、放熱構件、電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件。

【先前技術】

【0002】 近年來各種裝置中所用的構件隨著高性能化、高功能化而發熱量增大，因此對於該裝置要求使用放熱特性更優異的導熱體。

已揭示有使用如下積層體作為此種導熱體，所述積層體是利用由含有聚乙烯縮醛樹脂的組成物所形成的接著層將石墨片與金屬板接著而成（專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-136022 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 近年來，於在高溫下發熱的構件、例如發光二極體（Light Emitting Diode，LED）照明設備或絕緣閘雙極電晶體（Insulated

Gate Bipolar Transistor, IGBT) 等中亦使用含有接著層的放熱構件，對於該接著層，要求於 120°C 以上、較佳為 150°C 左右的高溫下亦具有充分的接著性。

【0005】 然而，放熱構件中使用的以前公知的接著層是以使用矽半導體的半導體裝置（中央處理單元（Central Processing Unit, CPU）、記憶體等積體電路（Integrated Circuit, IC）晶片）等的放熱為目的而設想 100°C 以下的耐熱溫度，對於放熱構件中使用的以前公知的接著層而言，於高溫下的接著性的方面有改良的餘地。

【0006】 本發明是鑒於此種問題而成，其目的在於提供一種可形成即便於高溫（約 120°C）下與被接著體的接著性亦優異的接著層的組成物。

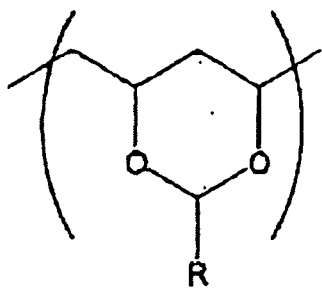
[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決所述課題而進行了潛心研究。結果發現，根據含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物的組成物，可解決所述課題，從而完成了本發明。

本發明的構成例如下。

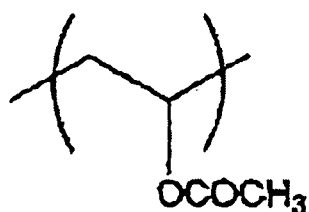
【0008】 [1] 一種接著層形成用的組成物，含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物。

[2] 如[1]所記載的組成物，其中聚乙烯縮醛樹脂含有結構單元 A、結構單元 B 及結構單元 C，

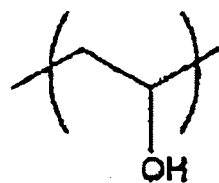


結構單元 A

(結構單元 A 中，R 獨立地為氫或烷基)；

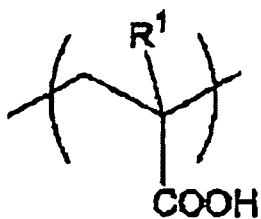


結構單元 B



結構單元 C

[3] 如[2]所記載的組成物，其中聚乙烯縮醛樹脂更含有結構單元 D，



結構單元 D

(結構單元 D 中，R¹ 獨立地為氫或碳數 1~5 的烷基)。

[4] 如[2]或[3]所記載的組成物，其中結構單元 A 中的 R 為氫或碳數 1～3 的烷基。

[5] 如[1]至[4]中任一項所記載的組成物，其中相對於聚乙烯縮醛樹脂 1 質量份，含有 0.02 質量份～1 質量份的具有噁唑啉基的化合物。

[6] 一種接著層，其是使用聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物而獲得。

[7] 一種接著層，其是使用如[1]至[5]中任一項所記載的組成物而獲得。

[8] 一種接著層的製造方法，製造如[6]或[7]所記載的接著層，並且所述接著層的製造方法包括下述步驟（1）及步驟（2），

步驟（1）：形成含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物的層的步驟；

步驟（2）：將步驟（1）中所得的層加熱的步驟。

[9] 一種複合材，其是使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米管及金剛石所組成的組群中的一種碳材料彼此或選自該組群中的至少兩種碳材料經由如[6]或[7]所記載的接著層接著而成。

[10] 一種片，其是使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米管及金剛石所組成的組群中的至少一種碳材料與金屬片經由如[6]或[7]所記載的接著層接著而成。

[11] 一種放熱構件，含有選自如[9]所記載的複合材及如[10]所記載的片中的至少一個。

[12] 一種電子裝置，含有選自如[9]所記載的複合材、如[10]所記載的片及如[11]所記載的放熱構件中的至少一個。

[13] 一種電池，含有選自如[9]所記載的複合材、如[10]所記載的片及如[11]所記載的放熱構件中的至少一個。

[14] 一種電容器，含有選自如[9]所記載的複合材、如[10]所記載的片及如[11]所記載的放熱構件中的至少一個。

[15] 一種汽車用零件，含有選自如[9]所記載的複合材、如[10]所記載的片及如[11]所記載的放熱構件中的至少一個。

[16] 一種機械機構零件，含有選自如[9]所記載的複合材、如[10]所記載的片及如[11]所記載的放熱構件中的至少一個。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種可形成即便於高溫下、具體而言約 120℃ 以上的溫度下，與被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性亦優異的接著層的組成物。

另外，根據本發明，可形成即便接著層的厚度薄，與被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性亦優異的接著層，故可提供耐熱性、耐久性及放熱特性優異且可實現輕量化、小型化的放熱構件，進而電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件。

【0010】 因此，本發明的組成物與以前的組成物相比具有格外優異的效果，具有超越聚乙烯縮醛樹脂與具有噁唑啉基的化合物的相加效果的相乘效果。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】**【0011】 <<接著層形成用的組成物>>**

本發明的接著層形成用的組成物（以下亦簡稱為「本發明的組成物」）含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物。

本發明的組成物具有如上所述般的效果，故亦可稱為接著劑。

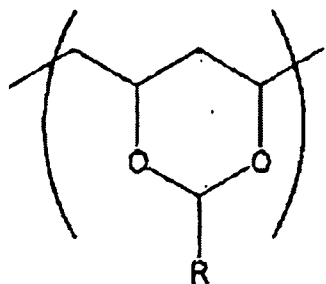
【0012】 本發明的組成物可為含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物的單成分型（一液型）的組成物，亦可為含有聚乙烯縮醛樹脂的成分與含有具有噁唑啉基的化合物的成分的二成分型（二液型）的組成物。

設定為單成分型還是設定為二成分型只要根據所需的要求等而適當選擇即可，例如為了容易地形成接著層而可設定為單成分型，亦可考慮保存穩定性等而設定為二成分型。

【0013】 <聚乙烯縮醛樹脂>

聚乙烯縮醛樹脂並無特別限制，就可獲得韌性、耐熱性及耐衝擊性優異且與被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性優異的接著層等方面而言，較佳為含有下述結構單元 A、結構單元 B 及結構單元 C 的樹脂。

【0014】

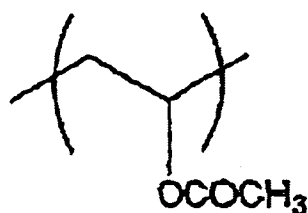


結構單元 A

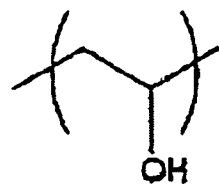
結構單元 A 為具有縮醛部位的結構單元，且例如可藉由乙烯醇單元與醛（ $R-CHO$ ）的反應而形成。

【0015】 結構單元 A 中的 R 獨立地為氫或烷基。若所述 R 為大體積的基團（例如碳數多的烴基），則可能聚乙烯縮醛樹脂的軟化點降低。另外，所述 R 為大體積的基團的聚乙烯縮醛樹脂雖然於溶劑中的溶解性變高，但另一方面有時耐化學品性差。因此，所述 R 較佳為氫或碳數 1~5 的烷基，就所得的接著層的韌性等方面而言，更佳為氫或碳數 1~3 的烷基，進而佳為氫或丙基，就耐熱性等方面而言尤佳為氫。

【0016】



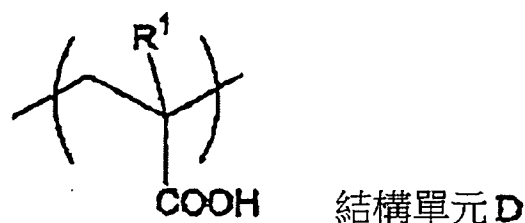
結構單元 B



結構單元 C

【0017】 就可獲得耐熱性及與金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的高溫下的接著性優異的接著層等方面而言，聚乙烯縮醛樹脂較佳為除了結構單元 A～結構單元 C 以外，含有下述結構單元 D。

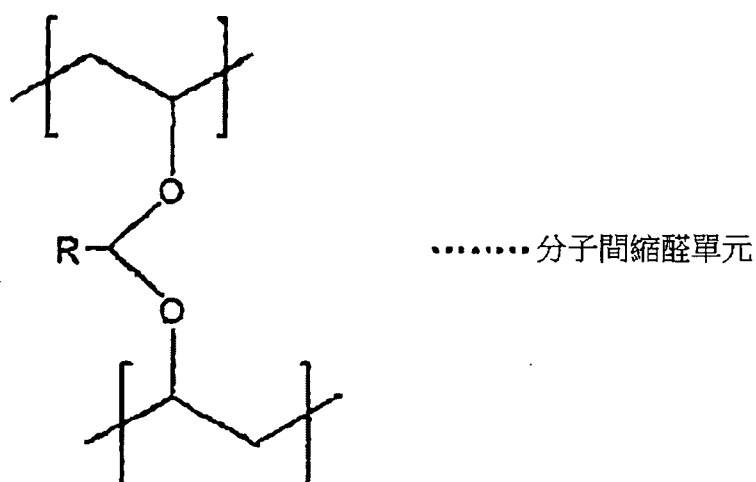
【0018】



結構單元 D 中，R¹ 獨立地為氫或碳數 1～5 的烷基，較佳為氫或碳數 1～3 的烷基，更佳為氫。

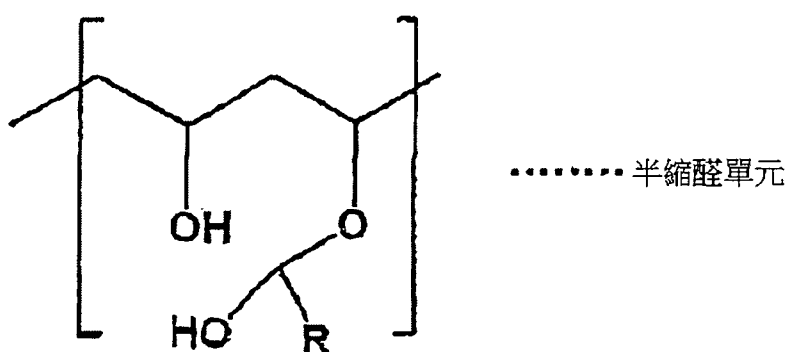
【0019】 關於聚乙烯縮醛樹脂中的結構單元 A、結構單元 B、結構單元 C 及結構單元 D 的總含有率，較佳為相對於該樹脂的所有結構單元而為 80 mol%～100 mol%。聚乙烯縮醛樹脂可含有的其他結構單元可舉出：結構單元 A 以外的乙烯縮醛鏈單元（所述結構單元 A 中的 R 為氫或烷基以外的結構單元）、下述分子間縮醛單元及下述半縮醛單元等。關於結構單元 A 以外的乙烯縮醛鏈單元的含有率，較佳為相對於聚乙烯縮醛樹脂的所有結構單元而小於 5 mol%。

【0020】



(分子間縮醛單元中的 R 與所述結構單元 A 中的 R 為相同含意)

【0021】



(半縮醛單元中的 R 與所述結構單元 A 中的 R 為相同含意)

【0022】 聚乙烯縮醛樹脂中，結構單元 A～結構單元 D 可具有規則性而排列（嵌段共聚物、交替共聚物等），亦可無規地排列（無規共聚物），較佳為無規地排列。

【0023】 關於聚乙烯縮醛樹脂中的各結構單元，較佳為相對於該樹脂的所有結構單元，結構單元 A 的含有率為 49.9 mol%～80 mol%，結構單元 B 的含有率為 0.1 mol%～49.9 mol%，結構單元 C

的含有率為 0.1 mol%~49.9 mol%，結構單元 D 的含有率為 0 mol%~49.9 mol%。更佳為相對於所述聚乙烯縮醛樹脂的所有結構單元，結構單元 A 的含有率為 49.9 mol%~80 mol%，結構單元 B 的含有率為 1 mol%~30 mol%，結構單元 C 的含有率為 1 mol%~30 mol%，結構單元 D 的含有率為 1 mol%~30 mol%。

【0024】 就獲得耐化學品性、可撓性、耐磨耗性及機械強度優異的聚乙烯縮醛樹脂等方面而言，結構單元 A 的含有率較佳為 49.9 mol%以上。

【0025】 若結構單元 B 的含有率為 0.1 mol%以上，則聚乙烯縮醛樹脂於溶劑中的溶解性變良好，因此較佳。另外，若結構單元 B 的含有率為 49.9 mol%以下，則聚乙烯縮醛樹脂的耐化學品性、可撓性、耐磨耗性及機械強度不易降低，因此較佳。

【0026】 就聚乙烯縮醛樹脂於溶劑中的溶解性、或所得的接著層與金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性等方面而言，結構單元 C 較佳為含有率為 49.9 mol%以下。另外，於聚乙烯縮醛樹脂的製造過程中將聚乙烯醇鏈加以縮醛化時，結構單元 B 與結構單元 C 成為平衡關係，故結構單元 C 的含有率較佳為 0.1 mol%以上。

【0027】 就可獲得與金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性優異的接著層等方面而言，結構單元 D 的含有率較佳為在所述範圍內。

【0028】 聚乙烯縮醛樹脂中的結構單元 A~結構單元 C 各自的含

有率可依據日本工業標準（Japanese Industrial Standard，JIS）K 6728 或 JIS K 6729 來測定。

【0029】 聚乙烯縮醛樹脂中的結構單元 D 的含有率可利用以下將述的方法來測定。

於 1 mol/l 的氫氧化鈉水溶液中，將聚乙烯縮醛樹脂於 80℃ 下加溫 2 小時。藉由該操作，獲得於羧基上加成鈉而具有 -COONa 的聚合物。自該聚合物萃取過剩的氫氧化鈉後，進行脫水乾燥。其後使其碳化並進行原子吸光分析，求出鈉的加成量而進行定量。

再者，於分析結構單元 B（乙酸乙烯酯鏈）的含有率時，由於結構單元 D 是以乙酸乙烯酯鏈的形式定量，故由依據所述 JIS K 6728 或 JIS K 6729 所測定的結構單元 B 的含有率減去已定量的結構單元 D 的含有率，修正結構單元 B 的含有率。

【0030】 聚乙烯縮醛樹脂的重量平均分子量較佳為 5000～300000，更佳為 10000～150000。若使用重量平均分子量在所述範圍內的聚乙烯縮醛樹脂，則可容易地製造本發明的接著層、複合材、片或放熱構件，故較佳。

【0031】 本發明中，聚乙烯縮醛樹脂的重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）來測定。具體的測定條件如下。

檢測器：830-RI（日本分光（股）製造）

烘箱：西尾工業（股）製造的 NFL-700M

分離管柱：索得克斯（Shodex）KF-805L×2 根

泵：PU-980（日本分光（股）製造）

溫度：30℃

載體：四氫呋喃

標準試樣：聚苯乙烯

【0032】 聚乙烯縮醛樹脂的奧士華黏度較佳為 1 mPa·s ~ 100 mPa·s。若使用奧士華黏度在所述範圍內的聚乙烯縮醛樹脂，則可容易地製造本發明的接著層、複合材、片或放熱構件，可獲得韌性優異的本發明的複合材、片或放熱構件，故較佳。

奧士華黏度可使用將 5 g 聚乙烯縮醛樹脂溶解於 100 ml 二氯乙烷中的溶液，於 20℃ 下使用奧士華-坎農芬斯克黏度計（Ostwald-Cannon Fenske Viscometer）進行測定。

【0033】 聚乙烯縮醛樹脂具體可列舉聚乙烯縮丁醛、聚乙烯甲醛、聚乙烯乙醯縮醛及該些化合物的衍生物等，就可獲得與被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性及耐熱性優異的接著層等方面而言，較佳為聚乙烯甲醛。

【0034】 聚乙烯縮醛樹脂可合成而獲得，亦可為市售品。

含有所述結構單元 A、結構單元 B 及結構單元 C 的樹脂的合成方法並無特別限制，例如可列舉日本專利特開 2009-298833 號公報中記載的方法。另外，含有所述結構單元 A、結構單元 B、結構單元 C 及結構單元 D 的樹脂的合成方法並無特別限制，例如可列舉日本專利特開 2010-202862 號公報中記載的方法。

【0035】 關於聚乙烯縮醛樹脂的市售品，聚乙烯甲醛可列舉維尼

萊克 (Vinylec) C、維尼萊克 (Vinylec) K (商品名，捷恩智 (JNC) (股) 製造) 等，聚乙烯縮丁醛可列舉電化縮丁醛 (Denka Butyral) 3000-K (商品名，電氣化學工業 (股) 製造) 等。

【0036】 聚乙烯縮醛樹脂可單獨使用所述樹脂，亦可使用兩種以上的結構單元的種類、鍵結的順序或鍵結的個數等不同的樹脂。

【0037】 <具有噁唑啉基的化合物>

本發明中所用的具有噁唑啉基的化合物 (以下亦稱為「噁唑啉化合物」) 只要具有噁唑啉基，則並無特別限定，可為低分子化合物亦可為聚合物，就可獲得與被接著體的接著性更優異的接著層等方面而言，較佳為具有噁唑啉基的聚合物。

藉由將此種噁唑啉化合物與聚乙烯縮醛樹脂一併使用，有如下傾向：可獲得高溫下的對被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性優異的接著層，進而可獲得耐熱性優異的接著層。

【0038】 接著層是設於兩個以上的構件間，故若此種接著層中產生副產物，則通常無法將該副產物自接著層中去除至外部。於該情形時，若對產生了該副產物的接著層施加 100℃ 以上的高溫，則可能接著層的接著性降低，或接著層的形狀變化。

然而，噁唑啉化合物有即便與聚乙烯縮醛樹脂反應亦不易產生水等因該反應所致的副產物的傾向，故藉由使用該化合物，可獲得即便於高溫下接著性亦不易降低、耐熱性優異的接著層。另一方面，環氧化合物等有因反應而生成水等副產物的傾向，故本

發明中較佳為不使用此種化合物。

【0039】 所述具有噁唑啉基的低分子化合物例如可列舉：2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉等分子內具有一個噁唑啉基的化合物；2,2'-雙(2-噁唑啉)、2,2'-亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-仲乙基雙(2-噁唑啉)、2,2'-三亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-四亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-六亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-八亞甲基雙(2-噁唑啉)、2,2'-仲乙基雙(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-對伸苯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-間伸苯基雙(2-噁唑啉)、2,2'-間伸苯基雙(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-(1,3-伸苯基)雙(2-噁唑啉)、雙(2-噁唑啉基環己烷)硫醚、雙(2-噁唑啉基降冰片烷)硫醚等分子內具有兩個以上的噁唑啉基的化合物。該些化合物中，較佳為分子內具有兩個以上的噁唑啉基的化合物。

【0040】 具有噁唑啉基的聚合物例如可列舉使用具有噁唑啉基的單體所得的聚合物。該聚合物可為具有噁唑啉基的單體的聚合物，亦可為藉由使該單體及可與該單體共聚合的其他單體進行聚合所得的共聚物。

所使用的單體可為單獨一種亦可為兩種以上。

【0041】 具有噁唑啉基的單體可列舉與所述作為具有噁唑啉基的低分子化合物而例示的化合物相同的化合物，該些化合物中，較佳為所述分子內具有一個噁唑啉基的化合物。

【0042】 可與具有噁唑啉基的單體共聚合的其他單體例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸與聚乙二醇的單酯化物、(甲基)丙烯酸-2-胺基乙酯及其鹽、(甲基)丙烯酸的己內酯改質物、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶以及(甲基)丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶等(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸鈉、(甲基)丙烯酸鉀及(甲基)丙烯酸銨等(甲基)丙烯酸鹽；丙烯腈及甲基丙烯腈等不飽和腈；(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺及 N-(2-羥基乙基)(甲基)丙烯醯胺等不飽和醯胺；乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯等乙烯酯；甲基乙烯基醚及乙基乙烯基醚等乙烯基醚類；乙烯及丙烯等 α -烯烴；氯乙烯、偏二氯乙烯及氟乙烯等含鹵素 α,β -不飽和脂肪族烴；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及苯乙烯磺酸鈉等 α,β -不飽和芳香族烴。

【0043】 所述共聚物中的具有噁唑啉基的單體的使用量並無特別限定，相對於所有單體，較佳為 5 質量%以上，更佳為 5 質量%～90 質量%，進而佳為 10 質量%～80 質量%，尤佳為 30 質量%～60 質量%。

【0044】 噁唑啉化合物可使用藉由以前公知的方法進行合成所得的化合物，亦可使用市售品。

具有噁唑啉基的聚合物的市售品例如可列舉日本觸媒（股）製造的埃博克洛斯（Epocros）K 系列、埃博克洛斯（Epocros）WS 系列、埃博克洛斯（Epocros）RPS，具體可列舉埃博克洛斯（Epocros）WS-500、埃博克洛斯（Epocros）RPS-1005。另外，具有噁唑啉基的低分子化合物的市售品例如可列舉三國製藥工業（股）製造的 2,2'-(1,3-伸苯基)雙(2-噁唑啉)。

【0045】 關於噁唑啉化合物的含量，就可獲得與被接著體的接著性、特別是高溫下的接著性及耐熱性的平衡良好的優異的接著層等方面而言，相對於聚乙烯縮醛樹脂 1 質量份，所述噁唑啉化合物的含量較佳為 0.02 質量份～1 質量份，另外，若考慮到可獲得與被接著體的接著性、特別是高溫下的接著性、耐熱性及放熱性的平衡良好的優異的接著層等方面或將本發明的組成物設定為單成分型時的保存穩定性等，所述噁唑啉化合物的含量更佳為 0.05 質量份～0.5 質量份。

噁唑啉化合物可單獨使用，亦可使用兩種以上。

【0046】 [溶劑]

本發明的組成物可含有溶劑，亦可不含溶劑，就接著層的形成容易性等方面而言，較佳為含有溶劑。該溶劑較佳為可將所述聚乙烯縮醛樹脂及所述噁唑啉化合物溶解的溶劑。此種溶劑可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、正丁醇、第二丁醇、正辛醇、二丙酮醇、苜醇等醇系溶劑；甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑等溶纖劑系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、

環戊酮、環己酮、異佛爾酮等酮系溶劑；N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮等醯胺系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯系溶劑；二噁烷、四氫呋喃等醚系溶劑；二氯甲烷、氯仿等氯化烴系溶劑；甲苯、吡啶等芳香族系溶劑；二甲基亞碲；乙酸；松油醇；丁基卡必醇；丁基卡必醇乙酸酯等有機溶劑或水。

該些溶劑可單獨使用，亦可使用兩種以上。

【0047】 就可獲得不易產生沈澱等、保存穩定性優異的組成物等方面而言，所述溶劑較佳為相對於組成物中的聚乙烯縮醛樹脂 100 質量份而以成為較佳為 500 質量份～5000 質量份、更佳為 700 質量份～1500 質量份的量使用，且相對於組成物中的噁唑啉化合物 100 質量份而以成為較佳為 1000 質量份～500000 質量份、更佳為 2800 質量份～60000 質量份的量使用。

【0048】 [添加劑]

本發明的組成物中，亦可於通常所用的範圍內添加穩定劑、改質劑等添加劑。此種添加劑可使用市售的添加劑。另外，本發明的組成物中，亦可於不損及聚乙烯縮醛樹脂的特性的範圍內添加其他樹脂。

該些添加劑分別可單獨使用，亦可使用兩種以上。

【0049】 關於所述添加劑，例如於形成接著層的樹脂因與金屬的接觸而劣化的情形時，較佳為添加日本專利特開平 5-48265 號公報中列舉般的銅毒抑制劑或金屬鈍化劑，於本發明的組成物含有導熱性填料的情形時，為了提高該導熱性填料與聚乙烯縮醛樹脂

的密接性，較佳為添加矽烷偶合劑。

【0050】 矽烷偶合劑較佳為捷恩智（JNC）（股）製造的矽烷偶合劑（商品名：S330、S510、S520、S530）等。

就可提高與金屬片的接著性等方面而言，相對於本發明的組成物所含的樹脂的總量 100 質量份，矽烷偶合劑的添加量較佳為 1 質量份～10 質量份。

【0051】 所述聚乙烯縮醛樹脂一直以來被用於漆包線（enamel wire）等，為不易因與金屬接觸而劣化、或使金屬劣化的樹脂，但於將由本發明的組成物所得的接著層用於在高溫多濕環境下使用的裝置的情形等時，亦可於該組成物中添加銅毒抑制劑或金屬鈍化劑。

【0052】 銅毒抑制劑（商品名）較佳為艾迪科（ADEKA）（股）製造的馬克（Mark）ZS-27、馬克（Mark）CDA-16；三光化學工業（股）製造的三光-愛博克蘭（SANKO-EPOCLEAN）；巴斯夫（BASF）公司製造的豔佳諾（Irganox）MD1024 等。

就可防止接著層與金屬接觸的部分的樹脂的劣化等方面而言，相對於本發明的組成物所含的樹脂的總量 100 質量份，銅毒抑制劑的添加量較佳為 0.1 質量份～3 質量份。

【0053】 [導熱性填料]

本發明的組成物亦可為了提高導熱率而含有少量的導熱性填料，但導熱性填料的大量添加可能使接著性能降低，故添加時必須留意添加量與接著性能的平衡。

【0054】 導熱性填料並無特別限制，可列舉：金屬粉、金屬氧化物粉、金屬氮化物粉、金屬氮氧化物粉、金屬氮氧化物粉及金屬碳化物粉等含金屬或金屬化合物的填料、以及含有碳材料的填料等。

該些導熱性填料可單獨使用，亦可使用兩種以上。

【0055】 導熱性填料可直接使用平均直徑或形狀在所需範圍內的市售品，亦可使用將市售品粉碎、分級、加熱等以使平均直徑或形狀成為所需範圍所得的導熱性填料。

【0056】 相對於本發明的組成物 100 質量%，導熱性填料的較佳調配量為 1 質量%～20 質量%。

【0057】 <接著層形成用的組成物的製備方法>

本發明的組成物可藉由將聚乙烯縮醛樹脂、噁唑啉化合物、及視需要的所述溶劑或添加劑混合而獲得。

於本發明的組成物為單成分型的組成物的情形時，該組成物較佳為藉由使聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物溶解於溶劑中而製備的一液型組成物（視需要含有所述添加劑），於本發明的組成物為二成分型的組成物的情形時，該組成物較佳為使聚乙烯縮醛樹脂溶解於溶劑中的一液、與使噁唑啉化合物溶解於溶劑中的一液的二液型組成物（視需要含有所述添加劑）。二液型組成物的情形時，視需要調配的所述添加劑可調配至任一液中，亦可調配至兩液中。

【0058】 <<接著層>>

本發明的接著層為使用聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物所得的層、或使用所述本發明的組成物所得的層。

此種接著層即便於高溫下、具體而言約 120℃ 以上的溫度下，另外即便厚度薄，與被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料的接著性亦優異，故藉由使用此種接著層，可獲得耐熱性、耐久性及放熱特性優異且可實現輕量化、小型化的放熱構件，進而電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件。

【0059】 關於接著層的厚度，只要具有盡可能將被接著體接著的厚度，則就可減小熱阻等方面而言以盡可能薄為佳，更佳為 30 μm 以下，進而佳為 10 μm 以下，尤佳為 5 μm 以下。

本發明的接著層含有聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物，故即便該接著層的厚度為 1 μm 以下的厚度，亦可將被接著體、特別是金屬片等金屬材料或石墨片等碳材料接著。

【0060】 << 接著層的製造方法 >>

本發明的接著層的製造方法並無特別限制，較佳為包括下述步驟（1）及步驟（2）的製造方法。

步驟（1）：形成含有聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物的層的步驟

步驟（2）：將步驟（1）中所得的層加熱的步驟

【0061】 < 步驟（1） >

步驟（1）為形成含有聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物的層的

步驟。

於該步驟（1）中，較佳為使用所述本發明的組成物、特別是所述一液型組成物或二液型組成物。

【0062】 步驟（1）具體可列舉以下步驟：利用以前公知的方法於被接著體上塗佈所述一液型組成物或二液型組成物，視需要進行預備乾燥，由此形成含有聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物的層。

再者，於使用二液型組成物的情形時，可將兩液預先混合後塗佈於被接著體上，亦可將一液塗佈於被接著體上後，於其上塗佈另一液。後者的情形下，可將一液塗佈於被接著體上並進行預備乾燥後，塗佈另一液，但就可獲得高溫下的接著性及耐熱性優異的接著層等方面而言，較佳為將一液塗佈於被接著體上後，於該液未乾燥的期間中塗佈另一液。

【0063】 另外，於使用一液型組成物的情形、或使用將兩液預先混合的二液型組成物的情形時，亦可將被接著體浸漬於該組成物中，視需要進行預備乾燥，由此形成含有聚乙烯縮醛樹脂及噁唑啉化合物的層。

所述預備乾燥的條件並無特別限制，只要根據所使用的組成物等而適當選擇即可，例如預備乾燥溫度為 60℃～120℃，乾燥時間為 1 分鐘～30 分鐘左右。

【0064】 < 步驟（2） >

步驟（2）為將步驟（1）中所得的層加熱的步驟。藉由該步驟而獲得接著層。

步驟(2)的加熱溫度亦取決於被接著體的耐熱溫度等，就可獲得高溫下的接著性優異的接著層等方面而言，較佳為 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $170^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ，進而就可獲得耐熱性更優異的接著層等方面而言，尤佳為 $200^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。

【0065】 另外，步驟(2)的加熱時間亦取決於所得的接著層的厚度等，就可獲得接著性優異的接著層等方面而言，較佳為 0.1 分鐘 $\sim$ 30 分鐘，更佳為 0.1 分鐘 $\sim$ 20 分鐘，例如於本發明的接著層的厚度在所述範圍內的情形時，就進而能以良好的經濟性獲得耐熱性更優異的接著層等方面而言，尤佳為 1 分鐘 $\sim$ 3 分鐘。根據本發明，即便為此種短時間的加熱，亦可獲得接著性、進而高溫下的接著性優異的接著層，另外可獲得耐熱性優異的接著層，故能以良好的生產性或經濟性形成含有該接著層的構件。

【0066】 就與被接著體的接著強度提高等方面而言，步驟(2)較佳為一面加壓一面加熱。此時的壓力並無特別限制，例如為 5 MPa $\sim$ 100 MPa。

【0067】 <<複合材>>

本發明的複合材為使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米管及金剛石所組成的組群的一種碳材料彼此或選自該組群中的至少兩種碳材料經由所述接著層接著而成的複合材。

【0068】 所謂使一種碳材料彼此經由接著層接著而成的複合材，例如於使用石墨片作為碳材料的情形時，可列舉使至少兩片石墨片經由所述接著層接著而成的積層體。再者，於該情形時，

至少兩片石墨片可為相同的片，亦可為厚度或形狀、材質等不同的片。

【0069】 另外，於使用碳纖維作為碳材料的情形時，接著層可僅存在於至少兩條纖維的接著面上，亦可存在於至少兩條纖維的外表面整個面或內外表面整個面上。接著層存在於至少兩條纖維的外表面整個面或內外表面整個面上的複合材例如可列舉至少兩條纖維分散於接著層中的複合材。再者，所述至少兩條纖維可為相同的纖維，亦可為形狀或材質等不同的纖維。於使用碳奈米管或金剛石作為碳材料的情形時，亦與使用碳纖維的情形相同。

【0070】 所謂使至少兩種碳材料接著而成的複合材，例如於使用碳纖維、碳奈米管或金剛石（以下亦稱為「碳纖維等」）與石墨片作為碳材料的情形時，可列舉：石墨片與碳纖維等經由所述接著層接著而成的積層體、或將分散有碳纖維等的接著層積層於石墨片上而成的積層體、或使至少兩片石墨片經由分散有碳纖維等的接著層接著而成的積層體。再者，於所得的複合材中含有至少兩片石墨片的情形時，該些片可為相同的片，亦可為厚度或形狀、材質等不同的片。碳纖維等亦相同。

【0071】 本發明的接著層由於石墨片彼此的接著性、特別是高溫下的接著性優異，故本發明的複合材較佳為含有至少兩片石墨片的複合材。石墨片具有大的導熱率，輕且富於柔軟性。因此，藉由使用此種石墨片，可獲得放熱特性優異且輕量的複合材。因此，該複合材可較佳地用作放熱構件，尤其可較佳地用作變為高溫的

發熱體的放熱構件。

【0072】 < 石墨片 >

石墨片只要為包含石墨的片，則並無特別限制，例如可使用利用日本專利特開昭 61-275117 號公報及日本專利特開平 11-21117 號公報中記載的方法所製造的石墨片，亦可使用市售品。

【0073】 關於市售品，由合成樹脂片所製造的人工石墨片（商品名）可列舉依葛孚散熱片（eGRAF SPREADERSHIELD）SS-1500（葛孚特國際（GrafTECH International）製造）、格拉菲（Graphinity）（鐘淵（Kaneka）（股）製造）、PGS 石墨片（松下（Panasonic）（股）製造）等，由天然石墨所製造的天然石墨片（商品名）可列舉依葛孚散熱片（eGRAF SPREADERSHIELD）SS-500（葛孚特國際（GrafTECH International）製造）等。

【0074】 石墨片的面方向的導熱率較佳為 $250 \text{ W/m}\cdot\text{K} \sim 2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，更佳為 $500 \text{ W/m}\cdot\text{K} \sim 2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。藉由石墨片的導熱率在所述範圍內，可獲得放熱特性及均熱性等優異的複合材（放熱構件）。

該導熱率可藉由利用雷射閃光（laser flash）或氙閃光（Xenon flash）熱擴散率測定裝置、示差掃描熱析儀（Differential Scanning Calorimeter，DSC）及阿基米德法（Archimedes method）分別測定熱擴散率、比熱及密度，並將該些值相乘而算出。

【0075】 石墨片的厚度並無特別限制。為了獲得放熱特性優異的複合材（放熱構件），較佳為厚層，更佳為 $15 \mu\text{m} \sim 600 \mu\text{m}$ ，進而

佳為 15 μm ～500 μm ，尤佳為 15 μm ～300 μm 。

再者，石墨片亦可為於其一部分中設有孔或狹縫的片。

【0076】 <<片>>

本發明的片為使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米管及金剛石所組成的組群中的至少一種碳材料與金屬片經由所述接著層接著而成的片。

該片例如可列舉：石墨片與金屬片經由所述接著層接著而成的積層體、將分散有碳纖維等的接著層積層於金屬片上而成的積層體、使至少兩片金屬片經由分散有碳纖維等的接著層接著而成的積層體、使石墨片與金屬片經由分散有碳纖維等的接著層接著而成的積層體。再者，於該情形時，於所得的片中含有至少兩片金屬片的情形時，該些片可為相同的片，亦可為厚度或形狀、材質等不同的片。碳材料亦相同。

【0077】 本發明的接著層與金屬片及石墨片的接著性、特別是高溫下的接著性優異，因此本發明的片較佳為含有石墨片的片，尤其較佳為將金屬片、接著層、石墨片、接著層及金屬片依序積層而成的片。此種片輕量且放熱特性優異，故可較佳地用作放熱構件，尤其可較佳地用作變為高溫的發熱體的放熱構件。另外，將金屬片、接著層、石墨片、接著層及金屬片依序積層而成的片由於金屬片與石墨片的接著強度、加工性及彎折性優異，故較佳。

【0078】 本發明的片的厚度並無特別限制，接著層的厚度只要與所述接著層的欄中規定的厚度為相同程度即可，於使用石墨片作

為碳材料的情形時，只要與所述石墨片的欄中規定的厚度為相同程度即可，金屬片的厚度只要與下述金屬片的欄中規定的厚度為相同程度即可，根據積層體的構成，所使用的該些層的合計厚度成為本發明的片的厚度。

本發明的片的厚度具體而言較佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ 。

【0079】 <金屬片>

藉由使用金屬片，本發明的片的熱容量、機械強度及加工性等提高。

所述金屬片較佳為含有導熱性優異的金屬的片，更佳可列舉含有金、銀、銅、鋁、鎳及含有該等的至少任一種金屬的合金的片，進而佳可列舉含有銀、銅、鋁、鎳及含有該等的至少任一種金屬的合金的片，尤佳可列舉含有選自由銅、鋁及含有該等的至少任一種金屬的合金所組成的組群中的一種金屬的片。

所述合金可為固熔體、共晶或金屬間化合物的任一狀態。

所述合金具體可列舉磷青銅、銅鎳、杜拉鋁 (Duralumin) 等。

【0080】 金屬片的厚度並無特別限制，只要考慮所得的本發明的片的用途、重量、導熱性等而適當選擇即可，就獲取的容易性等方面而言，較佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $12\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ 。另外，就可獲得放熱特性優異的本發明的片（放熱構件）等方面而言，較佳為石墨片的 0.01 倍 $\sim$ 100 倍的厚度，更佳為 0.1 倍 $\sim$ 10 倍的厚度。

【0081】 << 放熱構件 >>

本發明的放熱構件含有選自所述本發明的複合材及片中的至少一個。

此種放熱構件的形狀並無特別限制，只要根據所需的用途而適當選擇即可，例如為了獲得放熱特性優異的放熱構件，亦可為將所述本發明的片彎折成蛇腹狀的形狀。

【0082】 本發明的放熱構件較佳為將金屬片、接著層、石墨片、接著層及金屬片依序積層而成的片。此種片輕量且放熱特性優異，故可較佳地用作放熱構件，尤其可較佳地用作變為高溫的發熱體的放熱構件。

【0083】 << 電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件 >>

本發明的電子裝置、電池、電容器、汽車用零件及機械機構零件含有選自所述本發明的複合材、片及放熱構件中的至少一個。

具體而言，於電子裝置、電池、電容器、汽車用零件或機械機構零件中，本發明的複合材、片或放熱構件是以與該等中的發熱體接觸的方式配置而使用。

再者，所謂「與發熱體接觸」，除了本發明的複合材、片或放熱構件直接與發熱體接觸的情形以外，亦包括經由接著劑層等以前公知的層而與發熱體接觸的情形。

【0084】 < 電子裝置 >

電子裝置例如可列舉：圖像處理或電視、音頻（Audio）等中

使用的特定應用積體電路（Application Specific Integrated Circuit，ASIC）等晶片，個人電腦（personal computer）、智慧型手機（smartphone）等的中央處理單元（Central Processing Unit，CPU）、IGBT、LED 照明等。

【0085】 <電池>

電池可列舉汽車或行動電話（例如智慧型手機）等中所用的鋰離子二次電池、鎳氫電池、多價離子二次電池等。

【0086】 <電容器>

電容器可列舉汽車或行動電話（例如智慧型手機）等中所用的多并苯電容器、鋰離子電容器等。

【0087】 所述鋰離子電容器亦可為將鋰離子電容器單元多個串列或並列連接而成的模組。

於該情形時，本發明的複合材、片或放熱構件能以與模組整體的外表面的一部分接觸的方式或覆蓋模組整體的方式配置，亦能以與各鋰離子電容器單元的外表面的一部分接觸的方式或覆蓋各單元的方式配置。

【0088】 <汽車用零件、機械機構零件>

汽車用零件或機械機構零件例如可列舉電子控制單元（Electronic Control Unit，ECU）、汽車導航（car navigation）、功率控制器（power controller）、均熱加熱器。

[實施例]

【0089】 使用下述實施例對本發明加以詳細說明。然而，本發明

不限定於以下的實施例中記載的內容。

本發明的實施例中所用的材料如下。

【0090】 < 聚乙烯縮醛樹脂 >

・「PVF-C」：維尼萊克 (Vinylec) C (商品名)：捷恩智 (JNC) (股) 製造，聚乙烯甲醚樹脂 (重量平均分子量 64000，含有所述結構單元 D)

・「PVF-K」：維尼萊克 (Vinylec) K (商品名)：捷恩智 (JNC) (股) 製造，聚乙烯甲醚樹脂 (重量平均分子量 45000，不含所述結構單元 D)

・「電化縮丁醛 (Denka Butyral)」：電氣化學工業 (股) 製造，聚乙烯縮丁醛樹脂 (不含所述結構單元 D)

【0091】 < 噁唑啉化合物 >

・「RPS-1005」：埃博克洛斯 (Epocros) RPS-1005 (商品名)：日本觸媒 (股) 製造，含噁唑啉基的聚合物

・「WS-500」：埃博克洛斯 (Epocros) WS-500 (商品名)：日本觸媒 (股) 製造，含噁唑啉基的聚合物 (不揮發成分 39%)

・「1,3-BPO」：2,2'-(1,3-伸苯基)雙(2-噁唑啉)：三國製藥工業 (股) 製造

【0092】 < 溶劑 >

・「NMP」：1-甲基-2-吡咯啉酮：和光純藥工業 (股) 製造，和光特級

【0093】 < 石墨片 >

·石墨片（人工石墨）：葛福特國際（GrafTECH International）製造，SS-1500（商品名），厚度 25 μm ，片的面方向的導熱率為 1500 W/m·K

< 金屬板 >

·銅板：尼拉克（Nilaco）（股）製造，厚度 0.02 mm

【0094】 [實施例 1]

將 PVF-C（2 g）、RPS-1005（0.1 g）及 20 g 的 NMP 於室溫下攪拌一夜，使 PVF-C 及 RPS-1005 完全溶解於 NMP 中，由此獲得接著劑（組成物）。

【0095】 （複合片的製作）

使用旋塗機（三笠（Mikasa）（股）製造，1H-D3 型）以 1500 轉/分鐘的條件，將所述接著劑以所得的接著層的厚度成為約 5 μm 的方式塗佈於大小 50 mm×50 mm、厚度 0.02 mm 的銅板上後，於經設定為 80℃ 的加熱板上預備乾燥 10 分鐘，獲得帶有接著塗膜的銅板。

再者，於該試驗中，為了消除銅板或石墨片的凹凸的影響而準確地進行接著層的評價，將接著層設定為 5 μm 的厚度。

【0096】 利用兩片所述帶有接著塗膜的銅板，以接著塗膜側為內側，夾持預先經切斷為 60 mm×60 mm 的厚度 25 μm 的石墨片（SS-1500），靜置於小型加熱壓製機（東洋精機製作所（股）製造：小型測試壓製機（mini test press）-10 型小型加熱手動壓製機）的熱板上。一面以將兩片銅板與石墨片各自的位置規定於既定位

置的方式注意，一面將加壓與減壓重覆幾次，藉此將接著塗膜脫氣後，加壓至 10 MPa。其後，將加熱加熱器加熱至 170℃（接著層形成時加熱溫度），將溫度及壓力保持 10 分鐘（接著層形成時加熱時間）。經過 10 分鐘後，切斷加熱加熱器的電源，冷卻至約 25℃。冷卻後，停止加壓，獲得複合片。

再者，測定該複合片的厚度，將由該測定值減去石墨片及兩片銅板的厚度所得之值的 1/2 作為接著層的厚度。複合片的厚度是藉由三豐(Mitsutoyo)(股)製造的數顯指示器(digimatic indicator) ID-C112CXB 來測定。

【0097】 <高溫接著性的評價>

關於所得的複合片的金屬層（銅板）與石墨層（石墨片）的接著強度，因石墨層具有解理（於層內剝離）的特性，故難以利用剝離時的拉伸負載等數值而求出。

因此，接著層的高溫接著性是藉由以下方式進行評價：將所得的複合片放置於經加熱至 120℃ 的加熱板上，於 120℃ 的溫度下將該複合片的金屬部分剝離，對剝離後的金屬層內側表面的狀態進行目測觀察。將剝離的金屬層的表面整體由經解理的石墨覆蓋的情形評價為○，將出現金屬層或接著層的情形評價為×。目測觀察中，雖然判別為○，亦藉由以下方式進行評價：使用賽默飛世爾（Thermo Fisher）製造的 iS10 型的衰減全反射（Attenuated Total Reflectance，ATR）適配器（adapter），對剝離後的剝離面的紅外線吸收光譜進行測定，根據該光譜來觀察剝離面上是否存在聚乙

烯縮醛樹脂。將剝離面上不存在聚乙烯縮醛樹脂的情形評價為◎，將剝離面上存在聚乙烯縮醛樹脂的情形評價為×。即，將目測觀察及紅外線吸收光譜評價兩者中，於剝離的金屬層的表面整體上無法觀察到金屬層或接著層（聚乙烯縮醛樹脂）的情況於表 1 中記作◎，將目測觀察或紅外線吸收光譜評價的任一者中成為×的情形於表 1 中記作×。

【0098】 <耐熱性的評價>

將所得的複合片於經加熱至 110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃或 210℃的加熱板上放置 10 秒鐘，目測確認複合片的形狀。該試驗是使用同一複合片自 110℃起依序以各溫度進行直至複合片產生膨脹為止。將複合片的形狀保持製作時的形狀、即將出現膨脹之前的溫度示於表 1 中。

再者，於該試驗中，為方便起見而將加熱時間設定為 10 秒鐘，但於既定的試驗中確認到，於加熱 10 秒鐘而複合片的形狀未變化的情形時，即便加熱 2 小時以上複合片的形狀亦未變化。因此，可耐受 10 秒鐘的加熱的複合片可謂具有該加熱溫度下的耐性。

【0099】 [實施例 2～實施例 19]

如表 1 所示般變更樹脂的種類、噁唑啉化合物的種類或添加量、或者接著層形成時的加熱溫度或加熱時間，除此以外，與實施例 1 同樣地製作複合片，使用該複合片與實施例 1 同樣地評價高溫接著性及耐熱性。

【0100】 [實施例 20]

製備使 PVF-C (2 g) 溶解於 20 g 的 NMP 中的 PVF 溶液、及使 RPS-1005 (0.4 g) 溶解於 5 g 的 NMP 中的 RPS 溶液。

首先，使用旋塗機 (1H-D3 型) 以 1500 轉/分鐘的條件將 RPS 溶液塗佈於大小 50 mm×50 mm、厚度 0.02 mm 的銅板上。其後，於 RPS 溶液的塗佈面未乾燥的狀態下，使用旋塗機 (1H-D3 型) 以 1500 轉/分鐘的條件於該塗佈面上塗佈 PVF 溶液。繼而，將所得的銅板於經設定為 80°C 的加熱板上預備乾燥 10 分鐘，獲得帶有接著塗膜的銅板。

除了使用所得的帶有接著塗膜的銅板以外，與實施例 12 同樣地製作複合片 (接著層的厚度：約 5 μm)，使用該複合片與實施例 1 同樣地評價高溫接著性及耐熱性。

【0101】 [比較例 1]

除了不使用噁唑啉化合物以外，與實施例 3 同樣地製作複合片，使用該複合片與實施例 1 同樣地評價高溫接著性及耐熱性。

【0102】 [表 1]

試驗名	樹脂	噁唑啉化合物		接著層形成時		高溫接 著性	耐熱性	備註
		種類	調配量 (g)	加熱溫度 (℃)	加熱時間 (分鐘)		(℃)	
實施例 1	PVF-C	RPS-1005	0.1	170	10	◎	140	
實施例 2	PVF-C	RPS-1005	0.1	190	10	◎	150	
實施例 3	PVF-C	RPS-1005	0.1	220	10	◎	150	
實施例 4	PVF-C	RPS-1005	0.2	220	10	◎	150	
實施例 5	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	10	◎	160	
實施例 6	PVF-C	WS-500	0.25	170	10	◎	140	
實施例 7	PVF-C	WS-500	0.25	190	10	◎	140	
實施例 8	PVF-C	WS-500	0.25	220	10	◎	150	
實施例 9	PVF-C	WS-500	0.5	220	10	◎	150	
實施例 10	PVF-C	WS-500	1	220	10	◎	160	
比較例 1	PVF-C	-	-	220	10	×	140	
實施例 11	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	0.16	◎	150	
實施例 12	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	2	◎	200	
實施例 13	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	20	◎	160	
實施例 14	PVF-C	RPS-1005	1	220	2	◎	180	
實施例 15	PVF-C	RPS-1005	1.5	220	2	◎	180	
實施例 16	PVF-C	RPS-1005	2	220	2	◎	180	
實施例 17	PVF-C	1,3-BPO	0.2	220	2	◎	150	
實施例 18	電化縮丁醛 (Denka Butyral)	RPS-1005	0.4	220	2	◎	150	
實施例 19	PVF-K	RPS-1005	0.4	220	2	◎	170	
實施例 20	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	2	◎	200	*二液

【0103】 [實施例 21]

(複合片的製作)

使用旋塗機 (1H-D3 型) 以 3000 轉/分鐘的條件，將實施例 5 中所得的接著劑以所得的接著層的厚度成為約 5 μm 的方式塗佈於大小 60 mm×60 mm、厚度 25 μm 的石墨片 (SS-1500) 上後，於經設定為 80℃ 的加熱板上預備乾燥 10 分鐘，獲得帶有接著塗膜的

石墨片。

【0104】 利用兩片所述帶有接著塗膜的石墨片，以接著塗膜側為內側，夾持預先經切斷為 60 mm×60 mm 的厚度 25 μ m 的石墨片（SS-1500），靜置於小型加熱壓製機（小型測試壓製機（mini test press）-10 型小型加熱手動壓製機）的熱板上。一面以將兩片帶有接著塗膜的石墨片及由兩片所述片所夾持的石墨片各自的位置規定於既定位置的方式注意，一面將加壓與減壓重覆幾次，藉此將接著塗膜脫氣後，加壓至 10 MPa。其後，將加熱加熱器加熱至 220°C（接著層形成時加熱溫度），將溫度及壓力保持 2 分鐘（接著層形成時加熱時間）。經過 2 分鐘後，切斷加熱加熱器的電源，冷卻至約 25°C。冷卻後，停止加壓，獲得複合片。

再者，測定該複合片的厚度，將由該測定值減去三片石墨片的厚度所得之值的 1/2 作為接著層的厚度。複合片的厚度是藉由三豐（Mitsutoyo）（股）製造的數顯指示器 ID-C112CXB 來測定。

使用所得的複合片，與實施例 1 同樣地進行耐熱性的評價。

【0105】 <高溫接著性的評價>

關於所得的複合片的石墨層（石墨片）間的接著強度，因石墨層具有解理（於層內剝離）的特性，故難以利用剝離時的拉伸負載等數值而求出。

因此，接著層的高溫接著性是藉由以下方式進行評價：將所得的複合片放置於經加熱至 120°C 的加熱板上，於 120°C 的溫度下將該複合片的石墨部分剝離，對剝離後的石墨層內側表面的狀態

進行目測觀察。將剝離的石墨層的表面整體僅由經解理的石墨覆蓋的情形評價為○，將出現接著層的情形評價為×。目測觀察中，雖然判別為○，亦藉由以下方式進行評價：使用賽默飛世爾(Thermo Fisher)製造的 iS10 型的 ATR 適配器，對剝離後的剝離面的紅外線吸收光譜進行測定，根據該光譜來觀察剝離面上是否存在聚乙烯縮醛樹脂。將剝離面上不存在聚乙烯縮醛樹脂的情形評價為◎，將剝離面上存在聚乙烯縮醛樹脂的情形評價為×。即，將目測觀察及紅外線吸收光譜評價兩者中，於剝離的石墨層的表面整體上無法觀察到接著層(聚乙烯縮醛樹脂)的情況於表 2 中記作◎，將目測觀察或紅外線吸收光譜評價的任一者中成為×的情形於表 2 中記作×。

【0106】 [實施例 22 及實施例 23]

於實施例 21 中，如表 2 所示般變更樹脂的種類或者噁唑啞化合物的種類或添加量，除此以外，與實施例 21 同樣地製作複合片，使用該複合片與實施例 21 同樣地評價高溫接著性及耐熱性。

【0107】 [比較例 2 及比較例 3]

除了分別於實施例 21 及實施例 23 中不使用噁唑啞化合物以外，與實施例 21 同樣地製作複合片，使用該複合片與實施例 21 同樣地評價高溫接著性及耐熱性。

【0108】 [表 2]

試驗名	樹脂	噁唑啉化合物		接著層形成時		高溫接著性	耐熱性 (℃)
		種類	調配量 (g)	加熱溫度 (℃)	加熱時間 (分鐘)		
比較例 2	PVF-C	-	-	220	2	×	140
實施例 21	PVF-C	RPS-1005	0.4	220	2	◎	180
實施例 22	PVF-C	WS-500	1	220	2	◎	180
比較例 3	PVF-K	-	-	220	2	×	140
實施例 23	PVF-K	RPS-1005	0.4	220	2	◎	150

【0109】 由以上內容得知，對於使用聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物所得的接著層而言，金屬層或石墨層等被接著體、特別是金屬層與石墨層、及石墨層彼此的高溫接著性優異。

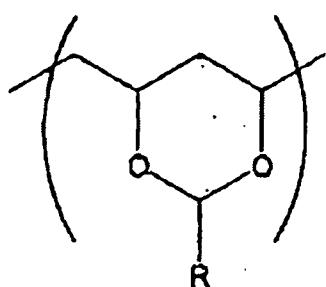
【符號說明】

無

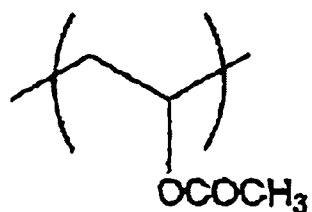
【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種接著層形成用的組成物，含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物。

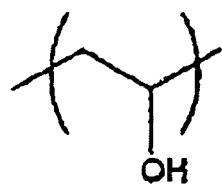
【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的組成物，其中聚乙烯縮醛樹脂含有結構單元 A、結構單元 B 及結構單元 C；



結構單元 A



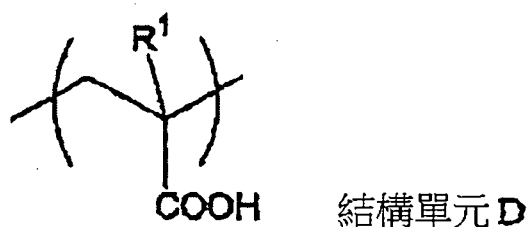
結構單元 B



結構單元 C

結構單元 A 中，R 獨立地為氫或烷基。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的組成物，其中聚乙烯縮醛樹脂更含有結構單元 D；



結構單元 D 中， R^1 獨立地為氫或碳數 1~5 的烷基。

【第 4 項】如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述的組成物，其中結構單元 A 中的 R 為氫或碳數 1~3 的烷基。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的組成物，其中相對於聚乙烯縮醛樹脂 1 質量份，含有 0.02 質量份~1 質量份的具有噁唑啉基的化合物。

【第 6 項】一種接著層，其是使用聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物而獲得。

【第 7 項】一種接著層，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的組成物而獲得。

【第 8 項】一種接著層的製造方法，製造如申請專利範圍第 6 項所述的接著層，並且所述接著層的製造方法包括下述步驟（1）及步驟（2），

步驟（1）：形成含有聚乙烯縮醛樹脂及具有噁唑啉基的化合物的層的步驟；

步驟（2）：將步驟（1）中所得的層加熱的步驟。

【第 9 項】一種複合材，其是使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米

管及金剛石所組成的組群中的一種碳材料彼此或選自所述組群中的至少兩種碳材料經由如申請專利範圍第 6 項所述的接著層接著而成。

【第 10 項】一種片，其是使選自由石墨片、碳纖維、碳奈米管及金剛石所組成的組群中的至少一種碳材料與金屬片經由如申請專利範圍第 6 項所述的接著層接著而成。

【第 11 項】一種放熱構件，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

【第 12 項】一種電子裝置，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

【第 13 項】一種電池，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

【第 14 項】一種電容器，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

【第 15 項】一種汽車用零件，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

【第 16 項】一種機械機構零件，含有選自如申請專利範圍第 9 項所述的複合材及如申請專利範圍第 10 項所述的片中的至少一個。

置的方式注意，一面將加壓與減壓重覆幾次，藉此將接著塗膜脫氣後，加壓至 10 MPa。其後，將加熱器加熱至 170℃（接著層形成時加熱溫度），將溫度及壓力保持 10 分鐘（接著層形成時加熱時間）。經過 10 分鐘後，切斷加熱器的電源，冷卻至約 25℃。冷卻後，停止加壓，獲得複合片。

再者，測定該複合片的厚度，將由該測定值減去石墨片及兩片銅板的厚度所得之值的 1/2 作為接著層的厚度。複合片的厚度是藉由三豐(Mitsutoyo)(股)製造的數顯指示器(digimatic indicator) ID-C112CXB 來測定。

【0097】 < 高溫接著性的評價 >

關於所得的複合片的金屬層（銅板）與石墨層（石墨片）的接著強度，因石墨層具有解理（於層內剝離）的特性，故難以利用剝離時的拉伸負載等數值而求出。

因此，接著層的高溫接著性是藉由以下方式進行評價：將所得的複合片放置於經加熱至 120℃ 的加熱板上，於 120℃ 的溫度下將該複合片的金屬部分剝離，對剝離後的金屬層內側表面的狀態進行目測觀察。將剝離的金屬層的表面整體由經解理的石墨覆蓋的情形評價為○，將出現金屬層或接著層的情形評價為×。目測觀察中，雖然判別為○，亦藉由以下方式進行評價：使用賽默飛世爾（Thermo Fisher）製造的 iS10 型的衰減全反射（Attenuated Total Reflectance, ATR）適配器（adapter），對剝離後的剝離面的紅外線吸收光譜進行測定，根據該光譜來觀察剝離面上是否存在聚乙

石墨片。

【0104】 利用兩片所述帶有接著塗膜的石墨片，以接著塗膜側為內側，夾持預先經切斷為 60 mm×60 mm 的厚度 25 μ m 的石墨片（SS-1500），靜置於小型加熱壓製機（小型測試壓製機（mini test press）-10 型小型加熱手動壓製機）的熱板上。一面以將兩片帶有接著塗膜的石墨片及由兩片所述片所夾持的石墨片各自的位置規定於既定位置的方式注意，一面將加壓與減壓重覆幾次，藉此將接著塗膜脫氣後，加壓至 10 MPa。其後，將加熱器加熱至 220℃（接著層形成時加熱溫度），將溫度及壓力保持 2 分鐘（接著層形成時加熱時間）。經過 2 分鐘後，切斷加熱器的電源，冷卻至約 25℃。冷卻後，停止加壓，獲得複合片。

再者，測定該複合片的厚度，將由該測定值減去三片石墨片的厚度所得之值的 1/2 作為接著層的厚度。複合片的厚度是藉由三豐（Mitsutoyo）（股）製造的數顯指示器 ID-C112CXB 來測定。

使用所得的複合片，與實施例 1 同樣地進行耐熱性的評價。

【0105】 < 高溫接著性的評價 >

關於所得的複合片的石墨層（石墨片）間的接著強度，因石墨層具有解理（於層內剝離）的特性，故難以利用剝離時的拉伸負載等數值而求出。

因此，接著層的高溫接著性是藉由以下方式進行評價：將所得的複合片放置於經加熱至 120℃ 的加熱板上，於 120℃ 的溫度下將該複合片的石墨部分剝離，對剝離後的石墨層內側表面的狀態